

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128900

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
B09B 3/00  
C08J 11/10  
C08K 3/00  
C08K 3/34  
C08K 5/29  
//(C08L 67/04  
C08L 67:02 )

(21)Application number : 2001-324849

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : TAKAGI JUN

## (54) LACTIC ACID RESIN ARTICLES AND ITS RECYCLING PROCESS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lactic acid resin articles which have good physical properties and recycling properties used for automobile parts, electric appliance parts and their shredder dust, and also to provide an economical recycling process for these articles.

SOLUTION: Automobile parts and electric appliance parts contain a lactic acid resin composition as a major component and shredder dust comes from automobile parts and electric appliance parts containing a lactic acid resin composition. The lactic acid resin composition comprises: (1) 30-100% of a lactic acid resin, (2) 0-50 wt.% of an aliphatic polyester having Tg of  $\leq 0^{\circ}\text{C}$  and/or an aromatic aliphatic polyester, (3) 0-50 wt.% of an inorganic filler, (4) 0-10 wt.% of a hydrolysis preventing agent and (5) 0-50 wt.% of a plasticizer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3583097

[Date of registration] 06.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The autoparts or the household-electric-appliances components which contain a lactic-acid system resin constituent as a principal component.

[Claim 2] Shredder dust originating in the autoparts or the household-electric-appliances components which contain a lactic-acid system resin constituent as a principal component.

[Claim 3] The autoparts according to claim 1 or 2 to which said lactic-acid system resin constituent is characterized by 30 - 100% of 1 lactic-acid system resin and 2Tg consisting of aliphatic series polyester 0 degree C or less and/or 0 - 50 % of the weight of aromatic series aliphatic series polyester, 0 - 50 % of the weight of 3 inorganic fillers, 0 - 10 % of the weight of 4 hydrolysis inhibitors, and 0 - 50 % of the weight of five plasticizers, household-electric-appliances components, or shredder dust.

[Claim 4] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 1-3 to which said autoparts and household-electric-appliances components are characterized by being a rigid object, an elastic body, a fiber structure object, or foam given in any 1 term.

[Claim 5] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 1-4 characterized by fabricating said autoparts or household-electric-appliances components by injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, or the SMC method given in any 1 term.

[Claim 6] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 1-5 to which said autoparts or household-electric-appliances components are characterized by being compounded with the natural fiber given in any 1 term.

[Claim 7] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 1-6 characterized by the relative degree of crystallinity of the lactic-acid system resin contained in said lactic-acid system resin constituent being 30 - 100% given in any 1 term.

[Claim 8] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 3-7 characterized by being at least one kind chosen from the group which said hydrolysis inhibitor becomes from a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, olefin system resin, and a carbodiimide compound given in any 1 term.

[Claim 9] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 1-8 characterized by for the lactic-acid system resin contained in said lactic-acid system resin constituent serving as Pori L-lactic acid from the mixture of a Pori D-lactic acid substantially, and forming stereo complex substantially given in any 1 term.

[Claim 10] The autoparts, household-electric-appliances components, or shredder dust of claim 3-9 characterized by for said inorganic filler being stratified silicic acid, and forming the nano composite after shaping given in any 1 term.

[Claim 11] The recycle approach of heating shredder dust according to claim 2 to 10 at 150-280 degrees C, and collecting steamy components.

[Claim 12] The recycle approach according to claim 11 characterized by the constituent which consists of a lactic-acid system resin constituent at the time of recycle containing 0.1 - 1.0% of the weight of moisture.

[Claim 13] The recycle approach according to claim 11 or 12 characterized by for said steamy component being a lactide, carrying out the polymerization of the collected lactide again, and considering as lactic-acid system resin.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the recycle approach of those products at products, such as shredder dust of autoparts excellent in recycle nature, household-electric-appliances components, and autoparts and household-electric-appliances components, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] In our country, the about 5 million-set "used automobile" per year is generated in recent years. Among these, 4 million-4,500,000 except a part for used car export are a car for overhaul recycle. Although the so-called illegal abandonment car is presumed in this to be less than 1 % of the weight, by processing of an abandonment vehicle processing cooperation meeting on the street etc., eventually, 99% of the weight or more of used automobiles are recalled, and it is also processed. The flow of the recycle is as follows.

[0003] The recalled used vehicle removes components in the "overhaul industry", and while supplying the commercial scene as used parts, after carrying out proper processing, for example, after it removes the dangerous substance, such as liquid, dc-batteries, etc., such as a gasoline and oil, it serves as a body scrap. The body scrap is circulating as a metal raw material, while glass, a sheet, etc. had been included, and it is recycled in the "shredder industry" of an after process. In the shredder industry, the body scrap was crushed by the shredder machine, glass waste and waste plastics were classified as shredder dust, and it reclaimed land from them, and they are disposed of at the same time a mechanical-cable-type sorting machine and a help "sort out" and it collects metals. Such a recycle system has spread since 1970 and 75 - 80% of the weight of automobile weight is recycled in current.

[0004] However, in recent years, in the shredder industry, it reclaims land with a drop of an iron scrap price, profitability gets worse quickly by continuous lifting of a disposal cost, and a body scrap is changing to the treatment as "industrial waste" from the treatment as conventional "valuables." The new reclaimed ground of a disposal field is very difficult for causing a citizens' suit problem in various places etc., and especially the reclamation disposal cost of shredder dust is in the situation of not falling even if it may go up.

[0005] Shredder dust reclaimed land from glass waste or waste plastics as trash which does not contain harmful matter fundamentally to the simple "stability mold reclamation disposal field" without a water treatment function, and has so far been disposed of. However, the unjust abandonment incident of the industrial waste containing shredder dust arises, and the prospect of the solution does not stand yet. The survey by the Ministry of Health and Welfare and the Environment Agency to shredder dust starts after that, there will be amendment of Wastes Disposal and Public Cleaning Law in the consolidation of the environmental standards in connection with water pollution, and 94 in 93, and it was decided to shift to "management mold reclamation disposal" in which shredder dust had the conventional stability mold reclamation disposal to a waterproof function, and a waste-water-treatment function from April, 96.

However, compared with a stability mold, the management mold of a reclamation disposal cost will be more expensive, and it will soar further.

[0006] The motion of the government involving automobile recycle and the industrial world is progressing synchronizing globally. In our country, as automobile recycle by the independent measure of the related business circles instead of a regulation system, the "recycle initiative" was summarized by the Ministry of International Trade and Industry, and was released in 1997. It reclaimed land from the domestic rate-of-recycling target in 85 % of the weight or more and 2015 in 2002, it reclaimed land from it as a still more nearly unique target to Japan 95% of the weight or more in the 3/5 or less amount of shredder dust reclamation disposal, and 2015 in 2002, and has the 1/5 or less amount of disposal. Current and an automobile are recycled 75 to 80% of the weight through an overhaul phase, a shredder phase, and each phase of shredder dust judgment processing, and the 20 - 25 remaining % of the weight reclaims land from them as shredder dust, and they are disposed of. From the above situations, the technical problem concerning the disposal of an automobile is construction of the new recycle root replaced with reclamation disposal of this shredder dust, and, for that purpose, development of new recycling technology including a thermal recycling technique is needed. Although development of a thermal recycling technique has progressed as it is, it also has a dioxin generating problem accompanying combustion, and the problem of processing of a combustion residue, and cannot be said to be perfect recycling technology. Moreover, although examination of oil-izing is also carried out, it is not practical on the problem of purity etc.

[0007] On the other hand, although the Home Appliances Recycling Law will be enforced from 2001 and the rate of recycling of components etc. is rising also in recycle of household electric appliances, eventually, the case except useful components, such as substrates and a motor, etc. is often especially shredder-dust-ized with the automobile body scrap in large-sized household electric appliances. Therefore, also in recycle of household electric appliances, the same technical problem as the above-mentioned automobile recycle is held.

[0008] Incidentally, it serves as fiber resin and 15% of the weight, and 49% of the weight of shredder dust serves as rubber 7% of the weight, 2/3 of the whole are polymers, i.e., the resin of a wide sense, and, in other words, the problem of shredder dust is exactly a problem of "processing of a metal glass, etc. and the intermingled resin." In order to solve automobile trash and a household-electric-appliances trash problem and to promote recycle as a target, components and shredder dust excellent in recycle nature needed to be developed, and the economical recycle approach needed to be established.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, the technical problem of this invention is to provide products, such as autoparts excellent in physical properties and recycle nature, a household-electric-appliances component, and its shredder dust, and a list with the recycle approach of these products excellent in profitability.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating examination

wholeheartedly in view of such the actual condition. Invention concerning this application is attained by the following (1) - (13).

- (1) The autoparts or the household-electric-appliances components which contain a lactic-acid system resin constituent as a principal component.
- (2) Autoparts which contain a lactic-acid system resin constituent as a principal component, or shredder dust of the household-electric-appliances components origin.
- (3) As for the above-mentioned lactic-acid system resin constituent, 30 - 100% of 1 lactic-acid system resin and 2Tg can consist of aliphatic series polyester 0 degree C or less and/or 0 - 50 % of the weight of aromatic series aliphatic series polyester, 0 - 50 % of the weight of 3 inorganic fillers, 0 - 10 % of the weight of 4 hydrolysis inhibitors, and 0 - 50 % of the weight of five plasticizers.
- (4) The above-mentioned autoparts or household-electric-appliances components can be a rigid object, an elastic body, a fiber structure object, or foam.
- (5) The above-mentioned autoparts can be fabricated by injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, or the SMC method.
- (6) The above-mentioned autoparts or household-electric-appliances components may be compounded with the natural fiber.
- (7) The relative degree of crystallinity of the lactic-acid system resinous principle contained in the above-mentioned lactic-acid system resin constituent can be 30 - 100%.
- (8) The above-mentioned hydrolysis inhibitor can be at least one kind chosen from the group which consists of a sheet silicate, a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, olefin system resin, and a carbodiimide compound.
- (9) Substantially, the lactic-acid system resin contained in the above-mentioned lactic-acid system resin constituent can serve as Pori L-lactic acid from a mixture with a Pori D-lactic acid substantially, and can form stereo complex.
- (10) The above-mentioned inorganic filler is stratified silicic acid, and can form the nano composite after shaping.
- (11) The recycle approach of heating the above-mentioned shredder dust at 150-280 degrees C, and collecting steamy components.
- (12) The recycle approach characterized by the constituent which consists of a lactic-acid system resin constituent at the time of the above-mentioned recycle containing 0.1 - 1.0% of the weight of moisture.
- (13) It is a lactide, and the above-mentioned steamy component can carry out the polymerization of the collected lactide again, and can consider as lactic-acid system resin.

[0011]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained to a detail below. The lactic-acid system resin in this invention may mean Pori DL[ the Pori L-lactic acid whose structural unit is L-lactic acid, the Pori D-lactic acid whose structural unit is D-lactic acid, and whose structural unit are L-lactic acid and D-lactic acid ]-lactic acids, and these mixtures, and may be a copolymer with alpha-hydroxycarboxylic acid, or diol/dicarboxylic acid further. However, it is important that DL configuration of lactic-acid system resin is L body:D object =100:0-90:10 or L body:D object =0:100-10:90. If out of range, the thermal resistance of components is hard to be obtained and there is this thing [ that an application is restricted ].

[0012] As a polymerization method of lactic-acid system resin, any well-known approaches, such as a condensation polymerization method and a ring-opening-polymerization method, are employable. for example, a condensation polymerization method -- if -- the lactic-acid system resin which carried out direct dehydration condensation polymerization of L-lactic acid, D-lactic acids, or such mixture, and had the presentation of arbitration can be obtained.

[0013] By the ring-opening-polymerization method, a polylactic acid system polymer can be obtained using the catalyst chosen in the lactide which is the annular dimer of a lactic acid while using the modifier etc. if needed. There are L-lactide which is the dimer of L-lactic acid, D-lactide which is the dimer of D-lactic acid, and a DL-lactide which consists of L-lactic acid and a D-lactic acid further as lactide, and lactic-acid system resin with the presentation of arbitration and crystallinity can be obtained by mixing and carrying out the polymerization of these if needed.

[0014] Furthermore, non-aliphatic series diol like non-aliphatic series dicarboxylic acid like a terephthalic acid and/or the ethyleneoxide addition product of bisphenol A as a little copolymerization component may be used if needed for raising thermal resistance etc. A small amount of chain elongation agent, for example, a diisocyanate compound, an epoxy compound, an acid anhydride, etc. may be used for the purpose of molecular-weight buildup further again.

[0015] As other hydroxycarboxylic acid units by which copolymerization is carried out to lactic-acid system resin The optical isomer of a lactic acid (to L-lactic acid, it is L-lactic acid to D-lactic acid and D-lactic acid), A glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, 2-hydroxy n-butyric acid, 2-hydroxy - Lactone, such as 2 organic-functions aliphatic series hydroxycarboxylic acid and caprolactones, such as 3 and 3-dimethyl butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl butanoic acid, 2-methyl lactic acid, and a 2-hydroxy caproic acid, a butyrolactone, and a valerolactone, is mentioned.

[0016] As the above-mentioned aliphatic series diol by which copolymerization is carried out to lactic-acid system resin, ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. is mentioned. Moreover, as the above-mentioned aliphatic series dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, etc. are mentioned.

[0017] The most desirable thing as copolymerization is block copolymerization. It can consider as the polymer possessing transparency and shock resistance by making a polylactic acid segment into an ABA block copolymer typically, if A, for example, a diol dicarboxylic acid segment, is set to B. In this case, as for the glass transition temperature (Tg) of the segment of B, it is desirable that it is 0 degree C or less, when discovering shock resistance.

[0018] As range where the weight average molecular weight of lactic-acid system resin is desirable, it is 100,000 to 250,000 preferably to 50,000 to 400,000, and a pan. When less than this range, practical use physical properties are hardly discovered, but in exceeding, melt viscosity is too high and inferior to fabricating-operation nature.

[0019] In this invention, it is desirable for 30 - 100% of 1 lactic-acid system resin and 2Tg to consider as the lactic-acid system resin constituent of aliphatic series polyester 0 degree C or less and/or 0 - 50 % of the weight of aromatic series aliphatic series polyester, 0 - 50 % of the weight of 3 inorganic fillers, 0 - 10 % of the weight of 4 hydrolysis inhibitors, and 0 - 50 % of the weight of five plasticizers.

[0020] A glass transition point Tg can give shock resistance to autoparts and household-electric-appliances components by mixing 0 degree C or less of the aliphatic series polyester which is -20 degrees C or less more preferably and/or aromatic series aliphatic series polyester. When a glass transition point Tg exceeds 0 degree C, the shock-proof amelioration effectiveness is scarce. Moreover, when an addition exceeds the above-mentioned range, decline in a rate of recycling may be caused. Aliphatic series polyester, synthetic system aliphatic series polyester, etc. which carried out ring opening polymerization of the annular lactone to the aliphatic series polyester obtained by condensing the aliphatic series polyester resin except lactic-acid system resin, for example, aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid, and aromatic series dicarboxylic acid as aliphatic series polyester and/or aromatic series aliphatic series polyester and/or aliphatic series aromatic polyester, and a list are mentioned. Out of the terephthalic acid which are aromatic series dicarboxylic acid, such as ethylene glycol [ which is aliphatic series diol ], 1,4-butanediol, 1, and 4-cyclohexane

dimethanol, etc. a succinic acid which is aliphatic series dicarboxylic acid, an adipic acid, a suberic acid, a sebacic acid, and dodecane diacid, isophthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, etc., one or more kinds of aliphatic series polyester obtained by condensing \*\*\*\* diol, aliphatic series dicarboxylic acid, and/or aromatic series dicarboxylic acid is chosen, carries out a condensation polymerization, and is obtained, respectively. It can jump up with isocyanate, an epoxy compound, etc. if needed, and a desired polymer can be obtained. Specifically, Bionolle by Showa High Polymer Co., Ltd., Enpole made from IREKEMIKARU, the you peck by Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Easterbio by the Eastman chemical company, Ecoflex by BASF A.G., etc. are mentioned.

[0021] As aliphatic series polyester which carried out ring opening polymerization of the annular lactone, it is mentioned typically, and epsilon-caprolactone which is an annular monomer, delta-valerolactone, one or more kinds of beta-methyl-delta-valerolactones, etc. are chosen, and a polymerization is carried out after this.

[0022] As synthetic system aliphatic series polyester, a copolymer with a cyclic anhydride, oxiranes, for example, a succinic anhydride and ethyleneoxide, propylene oxide, etc. is mentioned.

[0023] An inorganic filler is added for the purpose of the improvement in rigidity, abrasion resistance, thermal resistance (there being the nucleating additive effectiveness), endurance, etc. Specifically, a silica, talc, a kaolin, clay, an alumina, a non-bloating tendency mica, a calcium carbonate, a calcium sulfate, a magnesium carbonate, diatomaceous earth, asbestos, a glass fiber, a metal powder, etc. are illustrated. If an addition exceeds this range, it is in the inclination for impact strength, fabricating-operation nature, hydrolysis-proof nature, etc. to fall, and is not desirable.

[0024] Moreover, a sheet silicate is also utilizable as an inorganic filler. A sheet silicate forms lactic-acid system resin and a nano composite, and raises the thermal resistance and rigidity of components by leaps and bounds. Moreover, penetration of the water inside resin is made difficult and hydrolysis-proof nature and gas barrier property also raise it because a plate particle aligns. However, since a sheet silicate reduces a melting moldability remarkably by lifting of viscosity when nano distribution is carried out into resin, as an addition, 5 % of the weight is a limit preferably 10% of the weight.

[0025] A sheet silicate has the structure of the 2:1 molds of 8 face-piece sheet containing the element chosen from aluminum, magnesium, a lithium, etc. which a silicic acid tetrahedron sheet laps and form the plate crystal layer of one sheet up and down, and has the cation of convertibility between the layers of the plate crystal layer. The magnitude of the plate crystal of one sheet is usually 6-15A in width of face of 0.05-0.5 micrometers, and thickness. Moreover, the thing of 0.2 - 3 meq/g is mentioned and the cation exchange capacity of the cation exchange capacity of the convertibility cation is the thing of 0.8 - 1.5 meq/g preferably. As an example of a sheet silicate, bloating tendency micas, such as various clay minerals, such as smectite system clay minerals, such as a montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, and a sauconite, a vermiculite, halloysite, a money dynamite, Kenya Ito, zirconium phosphate, and phosphoric acid titanium, Li mold fluorine TENIO light, Na mold fluorine TENIO light, a Na mold 4 silicon fluorine mica, and a Li mold 4 silicon fluorine mica, etc. are mentioned, and even if it is a natural thing, it may be compounded. Bloating tendency synthetic mica, such as smectite system clay minerals, such as a montmorillonite and hectorite, and a Na mold 4 silicon fluorine mica, Li mold fluorine TENIO light, is desirable also in these.

[0026] As for a sheet silicate, it is desirable that the convertibility cation which exists between layers is the sheet silicate exchanged by organic onium ion. In a non-exchanged thing, induction of the hydrolysis of lactic-acid system resin may be carried out. As organic onium ion, ammonium ion, phosphonium ion, the sulfonium ion, etc. are mentioned. In these, ammonium ion and phosphonium ion are desirable, and especially ammonium ion is fond and is used. As ammonium ion, any of the 1st class ammonium, the 2nd class ammonium, the 3rd class ammonium, and the 4th class ammonium are sufficient. As the 1st class ammonium ion, DESHIRU ammonium, dodecyl ammonium, octadecyl ammonium, oleyl ammonium, benzyl ammonium, etc. are mentioned. As the 2nd class ammonium ion, methyl dodecyl ammonium, methyl octadecyl ammonium, etc. are mentioned. Dimethyl dodecyl ammonium, dimethyloctadecyl ammonium, etc. are mentioned as the 3rd class ammonium ion. As the 4th class ammonium ion, benzyl trimethylammonium, Benzyl triethyl ammonium, benzyl tributyl ammonium, Benzyl trialkyl ammonium ion, such as benzyl dimethyl dodecyl ammonium and benzyl dimethyloctadecyl ammonium, Trioctyl methylammonium, trimethyl octyl ammonium, Alkyl trimethyl ammonium ion, such as trimethyl dodecyl ammonium and trimethyl octadecyl ammonium, Dimethyl dialkyl ammonium ion, such as dimethyl dioctyl ammonium, dimethyl didodecyl ammonium, and dimethyl dioctadecyl ammonium, etc. is mentioned. Moreover, the ammonium ion guided besides these from an aniline, p-phenylene diamine, alpha-naphthylamine, p-amino dimethylaniline, a benzidine, a pyridine, a piperidine, 6-aminocaproic acid, 11-amino undecanoic acid, 12-amino dodecanoic acid, etc. is mentioned. Also in such ammonium ion, trioctyl methylammonium, trimethyl octadecyl ammonium, benzyl dimethyl dodecyl ammonium, benzyl dimethyloctadecyl ammonium, octadecyl ammonium, the ammonium guided from 12-amino dodecanoic acid are fond, and is used.

[0027] A hydrolysis inhibitor is added in order to give the endurance as autoparts and household-electric-appliances components. As a class of hydrolysis inhibitor, a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, olefin system resin, a carbodiimide compound, etc. are mentioned.

[0028] As a hydrophobic wax, 1 liquid paraffin, native paraffin, synthetic paraffin, Hydrocarbon system waxes, such as a micro crystallin wax, polyethylene wax, and a fluorocarbon wax, 2) Fatty-acid system waxes, such as a higher fatty acid and hydroxy fatty acid, 3 aliphatic-series amide, Aliphatic series amide system waxes, such as an alkylene screw fatty-acid amide, 4 fatty-acid lower alcohol ester, Alcoholic system waxes, such as ester system waxes, such as fatty-acid polyhydric-alcohol ester wax and fatty-acid polyglycol ester, 5 fatty alcohol, polyhydric alcohol, and poly glycerol, 6 metallic soap, 7, and such mixed stock are mentioned.

[0029] A liquid paraffin and a micro crystallin wax as a hydrocarbon system wax 1) As a 2 fatty-acid system wax Stearin acid and a lauric acid as a 3 aliphatic-series amide system wax Octadecanamide, a palmitic-acid amide, oleic amide, an erucic-acid amide, A methylenebis SUTEARIRO amide and an ethylene screw SUTEARIRO amide as a 4 ester system wax Butyl stearate, hardening castor oil, and ethylene glycol monostearate as a 5 alcoholic system wax Cetyl alcohol and stearyl alcohol are used as 6 metallic soap suitably [ stearin acid aluminum and calcium stearate ] in respect of effectiveness and cost.

[0030] As the above-mentioned hydrophobic plasticizer, it comes to choose at least one kind out of the compound shown in following the (1) - (8).

(1)  $H_5C_3(OH)_3-n(OOCCH_3)_n$   $0 < n \leq 3$  - this is Monod of a glycerol, G, or triacetate, and although such mixture is sufficient, the direction of n near 3 is desirable.

(2) A glycerol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 2-20 and a hydroxyl group), or a diglycerol alkylate. For example, glycerol tripropionate, a glycerol TORIBUCHI rate, a diglycerol tetra-acetate (3) ethylene-glycol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a hydroxyl group). For example, an ethylene glycol diacetate (4) ethylene repeat unit is five or less polyethylene-glycol alkylate (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a hydroxyl group). For example, diethylene-glycol mono-acetate and diethylene-glycol diacetate (5) aliphatic-series monocarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group is carbon numbers 1-20). For example, butyl stearate (6) aliphatic-series dicarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a carboxyl group). For example, a di(2-ethylhexyl) horse mackerel peat, di(2-

ethylhexyl) azelate.

(7) Aromatic series dicarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a carboxyl group). For example, dibutyl phthalate, dioctyl phthalate.

(8) Aliphatic series tricarboxylic acid alkyl ester (an alkyl group may have the residue of carbon numbers 1-20 and a carboxyl group). For example, citric-acid trimethyl ester.

(9) With a weight average molecular weight of 20,000 or less low-molecular-weight aliphatic series polyester. For example, a succinic acid, and ethylene glycol / propylene glycol condensation product (sold by Dainippon Ink, Inc. by the trade name of the poly sizer.)

(10) Natural oil fat and those derivatives. For example, soybean oil, epoxidized soybean oil, castor oil, tung oil, rapeseed oil.

[0031] As olefin system resin, those derivatives and a copolymer can be widely used centering on polyethylene and polypropylene. For example, LDPE (low density polyethylene), LLPPE (straight chain-like low density polyethylene), VLDPE (super-low density polyethylene), EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer), EVOH (ethylene-vinylalcohol copolymer), metallocene system resin, PP (polypropylene), IO (ionomer) and EAA (ethylene acrylic-acid copolymer), EMMA (ethylene methyl methacrylate copolymer), EMA (ethylene methyl acrylate copolymer) and EEA (ethylene ethyl acrylate copolymer), adhesive polyolefin resin, etc. are raised. When dispersibility with lactic-acid system resin is taken into consideration, resin with a small amount of polar functional groups, such as EVA and IO, is more desirable than a homopolymer.

[0032] As a carbodiimide compound, the compound which has at least one carbodiimide radical is mentioned to intramolecular. Aliphatic series, an alicycle group, or the aromatic series of these carbodiimide compounds is good. For example, Pori (4 and 4'-diphenylmethane carbodiimide), Pori (p-phenylene carbodiimide), Pori (m-phenylene carbodiimide), Pori (tolyl carbodiimide), Pori (diisopropyl phenylene carbodiimide), Pori (methyl-diisopropyl phenylene carbodiimide), Pori (triisopropyl phenylene carbodiimide), etc. are mentioned. a carbodiimide compound is independent – or two or more sorts are combined and it is used.

[0033] If the addition of a hydrolysis inhibitor exceeds the above-mentioned range, the nonconformity of the workability and the physical properties of a components Plastic solid falling will arise. As for superfluous addition of olefin system resin, shock-proof lowering and a poor appearance are caused and, on the other hand, superfluous addition of a hydrophobic wax, a hydrophobic plasticizer, and a carbodiimide compound causes the fabricating-operation nature lowering accompanying lowering of viscosity, lowering of mechanical strength, the bleeding on the front face of a Plastic solid, and stickiness.

[0034] Moreover, when obtaining elasticity components and elastic body components, in addition to the technique of copolymerization of an elasticity component, addition of the plasticizer to a lactic-acid system resin constituent is effective. As a plasticizer, although not limited, it can be suitably used out of instantiation of the above-mentioned hydrophobic plasticizer. If an addition exceeds the above-mentioned range, a plasticizer will carry out bleeding with time, or machine physical properties will fall remarkably.

[0035] Stereo complex can also be made to form in order to obtain the higher thermal resistance as autoparts or household-electric-appliances components. This can be substantially attained by mixing the Pori D lactic acid with the Pori L lactic acid substantially. substantial – DL configuration of lactic-acid system resin -- L body:D object =100:0-90:10 – it points out preferably 100:0-94:6 or L body:D object =0:100-10:90, and that it is L body:D object =0:100-6:94. Usually, although the melting point of the above-mentioned lactic-acid system resin is 140-170 degrees C, it is considering as stereo complex, and goes up at 200-230 degrees C, and thermal resistance high as components is easy to give.

[0036] In autoparts and household-electric-appliances components, addition of an antistatic agent is desirable. It is desirable to be chosen out of the compound of following (1) - (3) by the viewpoint of the hydrolysis prevention under melting shaping as an antistatic agent. As an addition, it is 0.3 - 4.0 % of the weight preferably 0.1 to 10% of the weight.

(1) Polyethylene-glycol addition products, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, a pen TAERU slit, and sorbitol, the fatty-acid-ester (2) polyethylene glycol and/or the fatty-acid-ester (3) higher alcohol, polyhydric alcohol, and alkylphenol, or a polypropylene-glycol addition product [0037] Moreover, additives, such as a thermostabilizer, an anti-oxidant, UV absorbent, light stabilizer, a pigment, a coloring agent, lubricant, and a nucleating additive, can be prescribed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0038] The autoparts and the household-electric-appliances components of this invention are fabricated and used as a rigid object, an elastic body, a fiber structure object, or foam by the device on the polymer structure of raw material resin, a combination presentation, and a fabricating operation.

[0039] As a rigid object of autoparts, a front bumper, FESHA, A fender, a side garnish, a pillar garnish, a rear spoiler, A bonnet, a radiator grille, a door handle, a head-lamp lens, An instrument panel, a trim, an air-cleaner case, an air intake duct, a surge tank, A fuel tank, an intake manifold, distributor components, Fuel-injection components, an electrical connector, an engine rocker box cover, engine ornament covering, a timing belt cover, a belt-tensioner pulley, a chain guide, a cam sprocket, a generator bobbin, etc. are mentioned. As an elastic body, an engine rubber vibration insulator, various tubes, various packing, a tire, a timing belt, etc. are mentioned, as a fiber structure object, a sheet, a pyro, a mat, an inner plate, a door panel, a door board, head-lining material, an air bag, a seat belt, inner package material, etc. are mentioned, and a seat cushion, a heat insulation sheet, inner package material, etc. are mentioned as foam.

[0040] As a rigid object of household-electric-appliances components, a case, a cabinet, a roller, a fan, a bearing, a printed circuit board, a connector, a bulb, a case, a shielding plate, a carbon button, a switch handle, etc. are mentioned, a rubber vibration insulator, a tube, packing, a door sash, a timing belt, etc. are mentioned as an elastic body, as a fiber structure object, a filter, covering, etc. are mentioned and a heat insulator, a space filler, etc. are mentioned as foam.

[0041] Next, the fabricating method is explained. In this invention, although a known approach and equipment can be used for the fabricating method and shaping equipment of components, it doubles with a part shape and injection molding, extrusion molding, press forming, blow molding, and the SMC method are used suitably. Moreover, it is processed into the gestalt of textiles, knitting, a nonwoven fabric, FRP, SMC, etc., etc. as a fiber structure object.

[0042] Although the dryblend of each component of a constituent may be carried out and a making machine may be directly presented when performing melting shaping of injection molding, extrusion molding, blow molding, etc., it is desirable to perform compound-ization in advance and to pelletize a constituent using a biaxial extruder etc. It is more advantageous from the functional manifestation of each component, and a viewpoint of total workability to perform a compound in advance.

[0043] The important thing in this invention is controlling the relative degree of crystallinity of the lactic-acid system resinous principle which adjusts a resin presentation, resin temperature, a die temperature, cooling conditions, etc. (especially die temperature), or performs reheating heat treatment, and is contained in a lactic-acid system resin constituent in 30 - 100% of range. If less than this range, the thermal resistance of shaping components and wet heat endurance will be hard to be acquired. Especially, from a heat-resistant field, components deform in the ambient atmosphere exceeding 60 degrees C, an activity is restricted as autoparts or household-electric-appliances components, and an application is limited. By promoting crystallization, even if put to a 60-130-degree

C ambient atmosphere, it will not deform. By DL ratio of lactic-acid system resin, the class of constituent, addition of a nucleating additive, etc., although relative degree of crystallinity changes, it increases, so that a cooling rate is generally slow.

[0044] In the case of the fabricating method using metal mold, in order to balance relative crystallinity and a moldability, it is desirable that 60-130 degrees C of die temperatures are 80-120 degrees C preferably. A crystallization rate is slow, below with this temperature, obtaining desired relative degree of crystallinity takes time amount too much, above this temperature, although a crystallization rate is quick, adhesion tends to take place to the metal mold of a Plastic solid, a molding cycle may not go up, a Plastic solid may deform at the time of the ejection from metal mold, or a crystallization rate may fall to reverse at an elevated temperature further. The contact time to metal mold is preferably adjusted in the range for 10 - 100 seconds for 1 to 1000 seconds.

[0045] Moreover, it is desirable to come to compound these autoparts and household-electric-appliances components with a natural fiber depending on an application. A natural fiber points out hemp, a jute, a kenaf, a bagasse, a jute, corn fiber, bamboo fiber, wool, etc., and the rayon of the natural product origin, a viscose, acetate, etc. are included in a wide sense. The rigidity of components and shock resistance improve by compounding with a natural fiber. Moreover, in an automobile or household electrical products industry, it is in the inclination for a glass fiber to be evaded, from a viewpoint of specific gravity or recycle nature, and the activity of a natural fiber does not have such inconvenience in recent years. Moreover, since lactic-acid system resin is manufactured considering starch as a raw material, it serves as the all vegetable origin and can attain coalescence-ization of a concept. As a mixed rate, although based also on an application, lactic-acid system resin constituent:natural fiber =99:1-60:40 (% of the weight) is desirable. If less than this range, neither rigidity nor the shock-proof amelioration effectiveness is acquired, but if it exceeds, fabricating-operation nature and machine physical properties will fall. In addition to the approach of obtaining the continuous glass fiber consolidation pellet (LFP) to the resin constituent of a staple fiber scouring and according to fiber drawing shaping, as a compound approach, an impregnation method of the lactic-acid system resin constituent to textile fabrics and a nonwoven fabric, press forming of the interweaving nonwoven fabric of a lactic-acid system resin constituent and a natural raw material, etc. by press forming are mentioned.

[0046] About foaming, what kind of well-known approach is also employable. namely, -- as the gestalt of shaping -- mold foaming and extrusion foaming -- any are sufficient and chemistry foaming, gas foaming, drawing void foaming, etc. are mentioned as a means of foaming. As a chemistry foaming agent, an AZOJI carvone amide (ADCA), a sodium hydrogencarbonate, etc. are suitable, and a carbon dioxide tends to obtain a uniform cel from the relation of the melting point of lactic-acid system resin as gas of gas foaming. In order to obtain the suitable high melting tension for foaming, in extrusion foaming Dicumyl peroxide, 1 and 1-G t-butylperoxycyclohexane, t-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, 2,2-Di-t-butyl-peroxy-butane, t-butylperoxyisopropylcarbonate, Tert-butyl peroxide-2-ethylhexyl carbonate, t-amyl peroxy benzoate, T-butyl peroxyacetate, 4, and 4-G tert-butyl peroxide valeric-acid-n-butyl ester, T-butyl peroxybenzoate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-G (tert-butyl peroxide) hexane, 1, 3-screw-(t-butyl PAOKI seesaw propyl) benzene, t-butyl cumyl peroxide, It is good to add the organic peroxide of di-t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl -2, and 5-G (tert-butyl peroxide) hexyne-3 grade 0.05 to 2.0% of the weight.

[0047] After using the autoparts which consist of a lactic-acid system resin constituent by which the fabricating operation was carried out as mentioned above, and household-electric-appliances components, they can perform trash recycle easily through shredder dust. Namely, what is necessary is to enclose into a container the shredder dust which a metal and glass may be mixing as a fundamental procedure, to heat, purging inert gas, such as dehumidification air and nitrogen, to disassemble lactic-acid system resin and just to collect the steams which volatilized. As whenever [stoving temperature], the range of 170-250 degrees C is desirable preferably 150-280 degrees C. If there will be few steamy generating degrees and cost will start industrially, if less than this temperature, and it exceeds conversely, the rate of the side reaction by heat will become large, and it will be hard to collect effective steams. Moreover, 100 or less torrs of steams will tend to collect them, if a heating container and a recovery path are preferably made reduced pressure of 20torr(s). A steamy principal component is a lactide which is the monomer of polylactic acid, and contains a small amount of lactic acid and a lactic-acid dimer. Since the melting point of L lactide and D lactide is 95 degrees C, the recovery effectiveness of a solid-state lactide increases by cooling preferably 95 degrees C or less of 60 degrees C or less of recovery systems at 30 degrees C or less still more preferably.

[0048] At the time of heating, although the catabolic rate of lactic-acid system resin will be rash in zirconium system compounds, such as titanium system compounds, such as tin compounds, such as lactic-acid tin, tartaric-acid tin, JIKAPURIRU acid tin, dilauryl acid tin, dipalmitate tin, distearic acid tin, JIOREIN acid tin, alpha-NAFUETO acid tin, beta-naphthoic-acid tin, and octylic acid tin, and tetra-propyl titanate, and zirconium isopropoxide, etc. to shredder dust if it adds 0.1 to 3% of the weight, it is not necessarily required. In shredder dust, catalyst components, such as a metal, are contained to some extent, and it is thought that the same acceleration effectiveness is discovered.

[0049] Moreover, if the constituent which consists of a lactic-acid system resin constituent in shredder dust contains 0.1 - 1.0% of moisture, the acceleration effectiveness of catabolic rate can be acquired. At 0.1% or less, if there is no difference in the time of moisture not existing, and catabolic rate and it exceeds 1.0%, although decomposition is early, the yield of the lactide which is an active principle falls and it is not desirable. The principal chain of lactic-acid system resin is cut by existence of moisture, and it thinks for the molecule end which is the active spot of lactide generation to increase.

[0050] In this way, the polymerization of the collected lactide can be again carried out by well-known approach which is indicated by the U.S. Pat. No. 4,057,537 number description, and it can be easily used as lactic-acid system resin.

[0051]

[Example] Although an example is shown below, this invention does not receive a limit at all by these. In addition, on conditions as shown below, the measured value shown in an example measured and was computed.

(1) a relative degree-of-crystallinity Plastic solid -- the about 10mg shape of a scale of 5mmphi -- deleting -- sending -- the PerkinElmer make -- using DSC-7, temperature-up measurement was performed based on JIS-K7121, and it computed by the following formula.

relative degree-of-crystallinity (% of the weight) =  $\{ (**Hm - **Hc) / **Hm \} \times 100$  -- here -- the amount of heat of fusions **\*\*HC**:amount (2) shock resistance of heat of crystallization of a lactic-acid system resinous principle of a **\*\*Hm**:lactic-acid system resinous principle (Izod impact test)

The sample was directly fabricated in width-of-face [ of 10mm ] x die-length [ of 80mm ] x thickness of 4mm, or it started from the Plastic solid, and the Izod impact test was performed by the notch and edge WAIZU (notch type A) using the omnipotent Yasuda energy machine factory impact tester (part number 258) based on JISO180. In addition, a unit is KJ/m2.

(4) The heat-resistant Plastic solid was put into 100-degree C hot blast oven for 30 minutes. It judged visually, and O was shown for what deformation was not accepted in, and **\*\*** and the thing which deformed clearly were shown for what deformation was slightly accepted in as x. Moreover, the 130-degree C trial was performed in a part of examination.

(5) Gel-permeation-chromatography HLC-8120GPC by weight-average-molecular-weight TOSOH CORP. of lactic-acid system resin was equipped with GPC-800CP of the chromatographic column Shim-Pack series by Shimadzu Corp., it measured wt/vol% of the



weight at a part for solvent chloroform and solution concentration 0.2 solution injection rate 200microl and 1.0ml [ of the solvent rates of flow ], and the solvent temperature of 40 degrees C, and the weight average molecular weight of lactic-acid system resin was computed by polystyrene conversion. The weight average molecular weight of the used standard polystyrene is 2 million, 670000, 110000, 35000, 10000, 4000, and 600.

(6) Wet heat endurance (molecular weight retention)

the Tabai Espec constant temperature which adjusted the Plastic solid to 85 degree-Cx85% of the weight -- it put into constant humidity machine LH-112 for 30 hours. The molecular weight retention (% of the weight) of the lactic-acid system resin before and behind a trial was computed, and the following judgments were performed.

O For molecular weight retention, 75 - 100 % of the weight \*\* molecular weight retention is 50-. 74 % of the weight x Molecular weight retention is 0-. Out of 49-% of the weight moisture-regain [ (7) ] shredder dust, the constituent which consists of a lactic-acid system resin constituent visually was sorted out, and it asked with the Karl Fischer technique.

(8) It opened, the bending elastic modulus of a board and the test piece of 50x150mm of bending maximum loads were supported for spacing of 100mm by two points, and the load was added the rate for 50mm/from the top face of a test piece in the point of the center between the supporting points. From the variation rate at this time, and the relation of a load, a bending elastic modulus and bending maximum load were computed.

(9) recycle nature -- the weight of the lactic-acid system resin which components shaping took the weight of the lactic-acid system resin recycled eventually first -- \*\*\*\* -- by things, the rate of recycling was computed by the percentage (%), and it judged in accordance with the following criteria.

O For a rate of recycling, a 50 - 100 % of the weight \*\* rate of recycling is 20 - 49 % of the weight x. The rate of recycling performed comprehensive assessment in accordance with the criteria of (10) synthesis assessment following zero to 19% of the weight.

O It is usable x by fitness \*\* application definition etc. Defect [0052] (Example 1) L body: -- lactic-acid system resin [ by Cargill Dow ]: which is D object =99:1 -- with NatureWorks4031D (weight average molecular weight 200,000) Aliphatic series polyester resin by Showa High Polymer Co., Ltd. whose glass transition temperature Tg is -45 degree C (polybutylene succinate horse mackerel peat) : Bionolle 3003, As an inorganic filler, as the talc:micro ace L and the hydrolysis inhibitor by the Japanese talc company Bayer carboidiimide : The dryblend of SUTABAKUZORU P is carried out by lactic-acid system resin / aliphatic series polyester / inorganic filler / hydrolysis inhibitor =65/28/15/2 (% of the weight). Using the small said direction biaxial extruder by Mitsubishi Heavy Industries, LTD., the compound was carried out at 200 degrees C, and the raw material pellet was obtained. For the raw material which carried out the compound, the case (two piece, weight of 22g) of a 35x118x17mm cellular phone was injection molded using the injection molding machine TS 170 by Toshiba Corp. with the resin temperature of 200 degrees C, and the die temperature of 40 degrees C. Next, this case was fixed to the frame, at 80 degrees C, it heated for 10 minutes and crystallization processing was performed. it checked that the aperture of 1.2 - g acrylic resin be attach, it painted in 2 liquid type urethane coatings on a case front face at metallic blue, other components, such as a mounting unit, a shielding plate, the poly dome, and an antenna receipt case, assembled a cellular phone to this case using the existing ingredient, respectively, and it could be used for it convenient as a telephone function with a 0.5 - g metal frame. The assessment result of relative degree of crystallinity, thermal resistance, and wet heat endurance was summarized in a table 1. Moreover, small injection \*\*\*\*\* PS40E5A by NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD. simultaneously equipped with the metal mold of an Izod test piece configuration was presented, injection molding was performed in cylinder-temperature [ of 200 degrees C ], die-temperature [ of 80 degrees C ], and molding cycle 40 seconds, and the Plastic solid was acquired. A shock-proof test result is shown in a table 1.

[0053] Next, after using these 100 cellular phones, it dissolved, and the mounting unit, the shielding plate, the poly dome, the antenna receipt case, etc. were removed, the case part (an aperture and with a sash) which remained was ground using the plastics grinder plan key PC 22 by the Watanabe steelworks company, and it considered as the shredder dust which a metal and acrylic resin mixed. While putting in into the stainless steel container of 10L which connected this shredder dust (0.3% of moisture regain) with the cooling system, heating at 230 degrees C and purging a small amount of nitrogen, it decompressed from the cooling-system side by 10torr, and changed into the condition as it is for 3 hours.

[0054] Consequently, 1.8kg needle crystal deposited on the cooling wall surface, and IR measurement showed that it was L lactide. When calculated from the amount of the lactic-acid system resin used at the time of shaping, recovery was 80% or more. Into the heating container, residue, such as acrylic resin of an aperture, a metal of a sash, an urethane coating, and an inorganic filler, non-decomposed lactic-acid system resin, remained.

[0055] It put into 5L batch type polymerization tank which carried out octylic acid tin 15ppm addition, and equipped collected L lactide with an agitator and heating apparatus. The nitrogen purge was performed and the polymerization was performed by 185 degrees C and agitating speed 100rpm for 120 minutes. Having presented the 30mmphi said direction biaxial extruder equipped with three steps of vacuum vents by Mitsubishi Heavy Industries, LTD. with the obtained melt, and devolatilizing it by vent \*\* 4torr, at 200 degrees C, it extruded in the shape of a strand, and pelletized. The 200,000 or L body content of the weight average molecular weight of the obtained lactic-acid system resin was 99.5%. Being able to obtain the 1.6kg lactic-acid system, the rate of recycling of lactic-acid system resin was 72%.

[0056] (Example 2) The Plastic solid was acquired like the example 1 except having used the Easter biotechnology by the Eastman chemical company which is aliphatic series aromatic polyester resin instead of aliphatic series polyester resin. Moreover, the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in a table 1.

[0057] (Example 3) A hydrolysis inhibitor was not added but the Plastic solid was acquired like the example 1 except having changed with lactic-acid system resin / aliphatic series polyester / inorganic filler / hydrolysis inhibitor =65/30/15/0 (% of the weight). Moreover, the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in a table 1.

[0058] (Example 4) The Plastic solid was acquired like the example 1 except having changed some inorganic fillers (3 % of the weight in 15 % of the weight) into the organic-ized bentonite made from hoe JUN. Moreover, the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in a table 1. However, an organic-ized bentonite is the inorganic filler for nano composites to which surface preparation of the front face was carried out with trimethyl stearyl benzyl ammonium. Moreover, deformation was not seen although the trial which is 130 degrees C which deformation generates was also performed with the mold goods of an example 1 as a heat resistance test at this time.

[0059] (Example 5) The Plastic solid was acquired like the example 1 except changing with lactic-acid system resin / aliphatic series polyester / inorganic filler / hydrolysis inhibitor =83/0/15/2 (% of the weight). Moreover, the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in a table 1. Although the acquired Plastic solid does not have deficiently desirable shock resistance, it can be used if an application and a usage are limited.

[0060] (Example 6) The same approach as an example 1 estimated except not performing crystallization processing after injection molding. A result is shown in a table 1. Although thermal resistance is not deficiently desirable, it can be used if an application and a



usage are limited.

[0061] (Example 7) The same approach as an example 1 estimated except changing the one half of lactic-acid system resin into the Pori D-lactic-acid:PYURASOBU polymer PD by the PYU rack company. A result is shown in a table 1. At this time, it checked by DSC that stereo complex formed the part by blending with Pori L-lactic acid and a Pori D-lactic acid. Furthermore, deformation was not seen although the trial which is 130 degrees C which deformation generates was also performed with the mold goods of an example 1 as a heat resistance test.

[0062] (Example 8) Ten weight sections addition of the bamboo fiber (diameter [ of 70 micrometers ] fiber length of 500 micrometers) by the Hirose industrial company was carried out to the resin constituent of an example 1, and the Plastic solid was acquired like the example 1 except using the compound pellet of the presentation of lactic-acid system resin / aliphatic series polyester / inorganic filler / hydrolysis inhibitor / bamboo fiber =65/28/15/2/10. Moreover, the same approach as an example 1 estimated. A result is shown in a table 1. Moreover, deformation was not seen although the trial which is 130 degrees C which deformation generates was also performed with the mold goods of an example 1 as a heat resistance test.

[0063]

[A table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
相対結晶 化度(重 量%)	90	83	90	90	81	15	89	90
耐熱性	○	○	○	◎	○	×	◎	◎
湿熱 耐久性	○	○	△	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	30	32	32	30	2	31	29	34
リサイク ル性	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	△	◎	△	△	◎	◎

[0064] (Example 9) The Plastic solid was acquired like the example 1 except adjusting the moisture regain of the lactic-acid resin constituent contained in the shredder dust put into the stainless steel container for heating recovery to 8%. Moreover, the same approach as an example estimated recycle nature. A result is shown in a table 2.

[0065] (Example 10) The Plastic solid was acquired like the example 1 except heating the stainless steel container for heating recovery at 300 degrees C. Moreover, the same approach as an example estimated recycle nature. A result is shown in a table 2.

[0066]

[A table 2]

	実施例 9	実施例 10
リサイク ル性	△	△

[0067] (Example 11) It mixed with cotton to homogeneity so that jute fiber (the diameter of average fiber of 20 deniers, fiber length of 30-50mm) and lactic-acid system resin fiber (the lactron by the Kanebo synthetic fiber company, 100% of Pori L lactic acids of weight average molecular weight 150,000, the diameter of fiber of 5 deniers, fiber length of 50mm) might be set to jute fiber:lactic-acid system resin fiber =70/30 by the weight ratio, and eyes produced the web of 150 g/m<sup>2</sup>. The needle punch nonwoven fabric with a thickness of 3mm was produced by giving needle punch by the consistency of 200/m<sup>2</sup> to this web. The sheet with a thickness of 0.3mm was obtained by compressing this nonwoven fabric with the hot calender roll of the roll temperature of 180 degrees C, and the path clearance between rolls. These ten sheets cut down on 1m square were accumulated, with 100t heat press machine, carried out the heat press for 15 minutes, it was made to cool slowly and crystalize over 15 minutes at 180 degrees C, and the board was obtained. The bending elastic modulus of the done board is 3.6GPa, bending maximum loads are 28Ns / 50mm, and the engine performance more than the board produced using conventional PP fiber and kenaf fiber was obtained.

[0068] Using a board as a backdoor board, the backdoor of private-vehicle Dingo by MITSUBISHI MOTORS CORP. was equipped, and although it operated a total of 2000km in two months, the problem was not generated. The bulky garbage grinder by Mitsubishi Heavy Industries, LTD. ground this door part, iron etc. was classified using the magnetic type separator, the air separation machine, and the screen, and shredder dust was obtained. This shredder dust was put into the stainless steel container of 50L, and the same approach as an example 1 considered recycle. However, moisture regain was 0.4%. The rate of recycling which passed through the polymerization process of lactide recovery and lactic-acid system resin was 75% to the weight of the used lactic-acid system resin fiber, and was good.

[0069]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained in detail, according to this invention, products, such as autoparts excellent in physical properties and recycle nature, a household-electric-appliances component, and its shredder dust, and a list can be provided with the recycle approach of the product excellent in profitability.

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128900

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
B09B 3/00  
C08J 11/10  
C08K 3/00  
C08K 3/34  
C08K 5/29  
// (C08L 67/04  
C08L 67:02 )

(21)Application number : 2001-324849

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : TAKAGI JUN

## (54) LACTIC ACID RESIN ARTICLES AND ITS RECYCLING PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lactic acid resin articles which have good physical properties and recycling properties used for automobile parts, electric appliance parts and their shredder dust, and also to provide an economical recycling process for these articles.

SOLUTION: Automobile parts and electric appliance parts contain a lactic acid resin composition as a major component and shredder dust comes from automobile parts and electric appliance parts containing a lactic acid resin composition. The lactic acid resin composition comprises: (1) 30-100% of a lactic acid resin, (2) 0-50 wt.% of an aliphatic polyester having Tg of  $\leq 0^{\circ}$  C and/or an aromatic aliphatic polyester, (3) 0-50 wt.% of an inorganic filler, (4) 0-10 wt.% of a hydrolysis preventing agent and (5) 0-50 wt.% of a plasticizer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3583097

[Date of registration] 06.08.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128900

(P2003-128900A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	4 D 0 0 4
B 0 9 B 3/00		C 0 8 J 11/10	4 F 3 0 1
	Z A B	C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 J 11/10		3/34	
C 0 8 K 3/00		5/29	

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-324849 (P2001-324849)

(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内

(74) 代理人 100107939

弁理士 大島 由美子 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系樹脂製品及びそのリサイクル方法

(57) 【要約】

【課題】 物性・リサイクル性に優れた自動車部品や家電部品、および、そのシュレツダーダスト等の製品、並びに、経済性に優れたその製品のリサイクル方法を提供することができる。を提供する。

【解決手段】 自動車部品又は家電部品は、乳酸系樹脂組成物を主成分として含み、シュレツダーダストは乳酸系樹脂組成物を主成分として含む自動車部品又は家電部品に由来する。乳酸系樹脂組成物は、1) 乳酸系樹脂30～100%、2) T<sub>g</sub>が0℃以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステル0～50重量%、3) 無機充填材0～50重量%、4) 加水分解防止剤0～10重量%、5) 可塑剤0～50重量%からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乳酸系樹脂組成物を主成分として含む自動車部品又は家電部品。

【請求項 2】 乳酸系樹脂組成物を主成分として含む自動車部品又は家電部品に由来するシュレッダーダスト。

【請求項 3】 前記乳酸系樹脂組成物が、1) 乳酸系樹脂 30～100%、2) Tg が 0℃以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステル 0～50 重量%、3) 無機充填材 0～50 重量%、4) 加水分解防止剤 0～10 重量%、5) 可塑剤 0～50 重量%からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 4】 前記自動車部品及び家電部品が、リジッド体、弾性体、繊維構造体又は発泡体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 5】 前記自動車部品又は家電部品が、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形又は SMC 法で成形されたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 6】 前記自動車部品又は家電部品が、天然繊維と複合されていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 7】 前記乳酸系樹脂組成物に含まれる乳酸系樹脂の相対結晶化度が 30～100%であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 8】 前記加水分解防止剤が、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂及びカルボジミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 3～7 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 9】 前記乳酸系樹脂組成物に含まれる乳酸系樹脂が、実質的にポリ L-乳酸と、実質的にポリ D-乳酸の混合体からなり、ステレオコンプレックスを形成していることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 10】 前記無機充填材が、層状珪酸であり、成形後にナノコンボジットを形成していることを特徴とする請求項 3～9 のいずれか 1 項記載の自動車部品、家電部品又はシュレッダーダスト。

【請求項 11】 請求項 2～10 記載のシュレッダーダストを 150～280℃に加熱して蒸気成分を回収するリサイクル方法。

【請求項 12】 リサイクル時に、乳酸系樹脂組成物からなる構成成分が 0.1～1.0 重量%の水分を含有していることを特徴とする請求項 11 記載のリサイクル方法。

【請求項 13】 前記蒸気成分がラクチドであり、回収したラクチドを再度重合して、乳酸系樹脂とすることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載のリサイクル方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リサイクル性に優れた自動車部品、家電部品、自動車部品や家電部品のシュレッダーダスト等の製品、並びに、それらの製品のリサイクル方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年わが国では、年間約 500 万台の「使用済み自動車」が発生している。このうち中古車輸出分を除いた 400～450 万台が、解体リサイクル対象の車両となっている。この中でいわゆる不法投棄車両は 1 重量%以内と推定されるが、それも路上放棄車処理協力会等の処理によって、最終的には使用済み自動車の 99 重量%以上が回収、処理されている。そのリサイクルの流れは以下のとおりである。

【0003】回収された使用済み車は「解体業界」で部品を取り外し、中古部品として市場に供給すると共に適正処理した後で、例えば、ガソリン、オイル等の液類やバッテリーなど危険物を取り外した後で、ボデースクラップとなる。ボデースクラップは、ガラスやシートなどを含んだまま金属原料として流通しており、後工程の「シュレッダー業界」で再資源化される。シュレッダー業界では、シュレッダーマシンでボデースクラップを破碎し、機械式選別機や人手により「選別」して金属類を回収すると同時に、ガラス屑や廃プラスチック類はシュレッダーダストとして分別し、埋め立て処分している。このようなリサイクルシステムは、1970 年以来普及しており、現在では自動車重量の 75～80 重量%がリサイクルされている。

【0004】しかし近年において、シュレッダー業界では、鉄スクラップ価格の低落と埋め立て処分費の継続的な上昇により急速に経済性が悪化し、ボデースクラップは従来の「有価物」としての扱いから「産業廃棄物」としての扱いに変わりつつある。特にシュレッダーダストの埋め立て処分費は、処分場の新規埋め立て地が各地で住民訴訟問題を引き起こす等、極めて困難であり、上昇することはあっても低下する事は無い状況にある。

【0005】これまでシュレッダーダストは、ガラス屑や廃プラスチック類等、基本的に有害物質を含まない廃棄物として、水処理機能を持たない単純な「安定型埋め立て処分場」に埋め立て処分されてきた。ところが、シュレッダーダストを含む産業廃棄物の不正投棄事件が起こり、その解決の目処はまだ立っていない。その後シュレッダーダストに対する厚生省、環境庁による実態調査が始まり、93 年に水質汚染に関わる環境基準の強化、94 年に廃掃法の改正があり、シュレッダーダストは 96 年 4 月より、従来の安定型埋め立て処分から遮水機能

と廃水処理機能を持った「管理型埋め立て処分」に移行することが決まった。ただし、埋め立て処分費は安定型に比べ管理型の方が高く、さらに高騰することとなった。

【0006】自動車リサイクルを巡る政府、産業界の動きは世界的に同期しながら進んでいる。わが国においては、法規制ではなく関係業界の自主的な取り組みによる自動車リサイクルとして「リサイクル・イニシアティブ」が通産省によってまとめられ、1997年に公表された。国内のリサイクル率目標は、2002年に85重量%以上、2015年に95重量%以上、さらに日本独自の目標として2002年にシュレッダーダスト埋め立て処分量5分の3以下、2015年に埋め立て処分量5分の1以下となっている。現在、自動車は、解体段階、シュレッダー段階、シュレッダーダスト分別処理の各段階を通じて75～80重量%リサイクルされており、残りの20～25重量%がシュレッダーダストとして埋め立て処分されている。以上のような状況から、自動車の廃棄処分にかかる課題は、このシュレッダーダストの埋め立て処分に代わる新たなリサイクルルートの構築であり、そのためにはサーマルリサイクル技術を始めとした、新たなリサイクル技術の開発が必要となってくる。サーマルリサイクル技術の開発はそれなりに進んできたが、燃焼に伴うダイオキシン発生問題や燃焼残さの処理の問題もあり、完全なリサイクル技術とは言えない。また、オイル化の検討もされているが、純度の問題等で実用的でない。

【0007】一方、家電のリサイクルにおいても、2001年から家電リサイクル法が施行され、部品等のリサイクル率は上昇してきてはいるが、基板類やモーター等の有用部品を除いた筐体等は、とりわけ大型家電においては、最終的には、しばしば自動車ボデースクラップとともに、シュレッダーダスト化されている。したがって、家電のリサイクルにおいても、上記の自動車リサイクルと同様の課題を抱えている。

【0008】ちなみに、シュレッダーダストの49重量%は樹脂類、15重量%は繊維、7重量%はゴムとなっており、全体の3分の2はポリマー類、すなわち、広義の樹脂類であり、シュレッダーダストの問題は、言い換えれば、「金属・ガラス等と混在した樹脂の処理」の問題に他ならない。自動車廃棄物や家電廃棄物問題を解決し、目標通りリサイクルを推進するためには、リサイクル性に優れた部品やシュレッダーダストを開発し、経済的なリサイクル方法を確立する必要があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の課題は、物性・リサイクル性に優れた自動車部品、家電部品、および、そのシュレッダーダスト等の製品、並びに、経済性に優れたこれらの製品のリサイクル方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本出願にかかる発明は、以下の(1)～(13)によって達成される。

(1) 乳酸系樹脂組成物を主成分として含む自動車部品又は家電部品。

(2) 乳酸系樹脂組成物を主成分として含む自動車部品又は家電部品由来のシュレッダーダスト。

(3) 上記乳酸系樹脂組成物は、1) 乳酸系樹脂30～100%、2) Tgが0℃以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステル0～50重量%、3) 無機充填材0～50重量%、4) 加水分解防止剤0～10重量%、5) 可塑剤0～50重量%からなることができる。

(4) 上記自動車部品又は家電部品が、リジッド体、弾性体、繊維構造体、または発泡体であることができる。

(5) 上記自動車部品が、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形又はSMC法で成形されることができる。

(6) 上記自動車部品又は家電部品が、天然繊維と複合されていてもよい。

(7) 上記乳酸系樹脂組成物に含まれる乳酸系樹脂成分の相対結晶化度が30～100%であることができる。

(8) 上記加水分解防止剤が、層状珪酸塩、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂及びカルボジイミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種類であることができる。

(9) 上記乳酸系樹脂組成物に含まれる乳酸系樹脂が、実質的にポリL-乳酸と、実質的にポリD-乳酸との混合体からなり、ステレオコンプレックスを形成していることができる。

(10) 上記無機充填材が、層状珪酸であり、成形後にナノコンポジットを形成していることができる。

(11) 上記シュレッダーダストを150～280℃に加熱して蒸気成分を回収するリサイクル方法。

(12) 上記リサイクル時に、乳酸系樹脂組成物からなる構成成分が0.1～1.0重量%の水分を含有していることを特徴とするリサイクル方法。

(13) 上記蒸気成分がラクチドであり、回収したラクチドを再度重合して、乳酸系樹脂とすることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明における乳酸系樹脂とは、構造単位がL-乳酸であるポリL-乳酸、構造単位がD-乳酸であるポリD-乳酸、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸である、ポリDL-乳酸やこれらの混合体をいい、さらには、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸やジオール/ジカルボン酸との共重合体であってもよい。ただし、乳酸系樹脂のDL構成が、L体：D体＝100：0～90：10、もしくは、L体：

D体=0:100~10:90であることが重要である。かかる範囲外では、部品の耐熱性が得られにくく、用途が制限されることがある。

【0012】乳酸系樹脂の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法も採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持った乳酸系樹脂を得ることができる。

【0013】開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつ乳酸系樹脂を得ることができる。

【0014】さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量の共重合成分として、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び/又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオールを用いてもよい。さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用してもよい。

【0015】乳酸系樹脂に共重合される他のヒドロキシーカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシn-酪酸、2-ヒドロキシ-3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシーカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

【0016】乳酸系樹脂に共重合される上記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。また、上記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸等が挙げられる。

【0017】共重合として最も好ましいものは、ブロック共重合である。ポリ乳酸セグメントをA、例えばジオールジカルボン酸セグメントをBとすると、典型的にABAブロックコポリマーとすることにより、透明性と耐衝撃性を具備したポリマーとすることができる。この場合、Bのセグメントのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、0℃以下であることが、耐衝撃性を発現する上で好ましい。

【0018】乳酸系樹脂の重量平均分子量の好ましい範囲としては、5万から40万、さらに好ましくは10万から25万である。この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高

じて成形加工性に劣る。

【0019】本発明においては、1) 乳酸系樹脂30~100%、2) T<sub>g</sub>が0℃以下の脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステル0~50重量%、3) 無機充填材0~50重量%、4) 加水分解防止剤0~10重量%、5) 可塑剤0~50重量%の乳酸系樹脂組成物とすることが望ましい。

【0020】ガラス転移点T<sub>g</sub>が0℃以下、より好ましくは-20℃以下である脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルを混合することによって、自動車部品、および家電部品に耐衝撃性を付与することができる。ガラス転移点T<sub>g</sub>が0℃を越えると、耐衝撃性改良効果が乏しい。また、添加量が、上記範囲を上回る場合には、リサイクル率の低下を招くことがある。脂肪族ポリエステル、および/または、芳香族脂肪族ポリエステルとしては、乳酸系樹脂を除く脂肪族ポリエステル樹脂、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、および/または、芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル、および/または、脂肪族芳香族ポリエステル、並びに、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等が挙げられる。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、および/または、芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルは、脂肪族ジオールであるエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等と、脂肪族ジカルボン酸であるコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等、および/または、芳香族ジカルボン酸であるテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の中から、それぞれ1種類以上選んで縮重合して得られる。必要に応じてイソシアネート、エポキシ化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。具体的には、昭和高分子(株)製のピオノーレ、イレケミカル社製のEnpole、三菱ガス化学社製のユーベック、イーストマンケミカル社製のEasterbio、BASF社製のEcoflex等が挙げられる。

【0021】環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルとしては、環状モノマーであるε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチルδ-バレロラクトン等が代表的に挙げられ、これから1種類以上選ばれて重合される。

【0022】合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。

【0023】無機充填材は、剛性、耐摩擦性、耐熱性(核剤効果もあり)、耐久性等の向上を目的として添加される。具体的には、シリカ、タルク、カオリン、クレイ、アルミナ、非膨潤性マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪藻土、アスベスト、

ガラス繊維、金属粉等が例示される。添加量が、かかる範囲を上回ると、衝撃強度、成形加工性、耐加水分解性等が低下する傾向にあり、好ましくない。

【0024】また、無機充填材として、層状珪酸塩を活用することもできる。層状珪酸塩は、乳酸系樹脂とナノコンポジットを形成し、部品の耐熱性や剛性を飛躍的に向上させる。また、平板粒子が整列することで、樹脂内部への水の進入を困難にし、耐加水分解性やガスバリア性も向上させる。ただし、層状珪酸塩は、樹脂中にナノ分散した場合においては、粘度の上昇により溶融成形性を著しく低下させるので、添加量としては、10重量%、好ましくは、5重量%が限度である。

【0025】層状珪酸塩とは、アルミニウム、マグネシウム、リチウム等から選ばれる元素を含む8面体シートの上下に、珪酸4面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持ち、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有しているものである。その1枚の板状結晶の大きさは、通常、幅0.05~0.5 $\mu$ m、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンのカチオン交換容量は0.2~3meq/gのものが挙げられ、好ましくはカチオン交換容量が0.8~1.5meq/gのものである。層状珪酸塩の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型四珪素フッ素マイカ等の膨潤性マイカ等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスメクタイト系粘土鉱物や、Na型四珪素フッ素マイカ、Li型フッ素テニオライトなどの膨潤性合成マイカが好ましい。

【0026】層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩であることが好ましい。未交換のものでは、乳酸系樹脂の加水分解を誘起することがある。有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好んで用いられる。アンモニウムイオンとしては、1級アンモニウム、2級アンモニウム、3級アンモニウム、4級アンモニウムのいずれでも良い。1級アンモニウムイオンとしてはデシルアンモニウム、ドデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。2級アンモニウムイオンとしてはメチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。3級アンモニウムイオンとしては

ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオンなどが挙げられる。また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジジン、ピリジン、ピペリジン、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。これらのアンモニウムイオンの中でも、トリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム、12-アミノドデカン酸から誘導されるアンモニウムなどが好んで用いられる。

【0027】加水分解防止剤は、自動車部品、家電部品としての耐久性を付与するために添加される。加水分解防止剤の種類としては、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、オレフィン系樹脂、カルボジイミド化合物等が挙げられる。

【0028】疎水性ワックスとしては、1) 流動パラフィン、天然パラフィン、合成パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックス等の炭化水素系ワックス、2) 高級脂肪酸、オキシ脂肪酸等の脂肪酸系ワックス、3) 脂肪族アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等の脂肪族アミド系ワックス、4) 脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステルワックス、脂肪酸ポリグリコールエステル等のエステル系ワックス、5) 脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリセロール等のアルコール系ワックス、6) 金属石鹸、7) および、これらの混合系が挙げられる。

【0029】1) 炭化水素系ワックスとしては、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックスが、2) 脂肪酸系ワックスとしては、ステアリン酸、ラウリン酸が、3) 脂肪族アミド系ワックスとしては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリロアミド、エチレンビスステアリロアミドが、4) エステル系ワックスとしては、ブチルステアレート、硬化ひまし油、エチレングリ



コールモノステアレートが、5) アルコール系ワックスとしては、セチルアルコール、ステアリルアルコールが、6) 金属石鹸としては、ステアリン酸アルミ、ステアリン酸カルシウムが、効果およびコスト面で好適に用いられる。

【0030】上記疎水性可塑剤としては、下記(1)～(8)に示される化合物から少なくとも1種類選ばれてなる。



これは、グリセリンのモノー、またはジー、またはトリアセテートであり、これらの混合物でも構わないが、 $n$ は3に近い方が好ましい。

(2) グリセリンアルキレート(アルキル基は炭素数2～20、水酸基の残基があってもよい)、またはジグリセリンアルキレート。例えば、グリセリントリプロピオネート、グリセリントリブチレート、ジグリセリントラアセテート

(3) エチレングリコールアルキレート(アルキル基は炭素数1～20、水酸基の残基があってもよい)。例えば、エチレングリコールジアセテート

(4) エチレン繰り返し単位が5以下のポリエチレングリコールアルキレート(アルキル基は炭素数1～20、水酸基の残基があってもよい)。例えば、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート

(5) 脂肪酸モノカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20)。例えば、ステアリン酸ブチル

(6) 脂肪酸ジカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジ(2-エチルヘキシル)アゼレート。

(7) 芳香族ジカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート。

(8) 脂肪酸トリカルボン酸アルキルエステル(アルキル基は炭素数1～20、カルボキシル基の残基があってもよい)。例えば、クエン酸トリメチルエステル。

(9) 重量平均分子量2万以下の低分子量脂肪酸ポリエステル。例えば、コハク酸とエチレングリコール/プロピレングリコール縮合体(大日本インキ(株)によってポリサイザーの商品名で販売されている。)

(10) 天然油脂およびそれらの誘導体。例えば、大豆油、エポキシ化大豆油、ひまし油、桐油、なたね油。

【0031】オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンを中心に、それらの誘導体、共重合体を広く用いることができる。例えば、LDPE(低密度ポリエチレン)、LLPPE(直鎖状低密度ポリエチレン)、VLDPE(超低密度ポリエチレン)、EVA

(エチレン酢酸ビニル共重合体)、EVOH(エチレンビニルアルコール共重合体)、メタロセン系樹脂、PP(ポリプロピレン)、IO(アイオノマー)、EAA(エチレンアクリル酸共重合体)、EMMA(エチレンメチルメタクリレート共重合体)、EMA(エチレンメチルアクリレート共重合体)、EEA(エチレンエチルアクリレート共重合体)、接着性ポリオレフィン樹脂等があげられる。乳酸系樹脂との分散性を考慮すると、ホモポリマーよりも、EVAやIO等の少量の極性官能基を持った樹脂が好ましい。

【0032】カルボジイミド化合物としては、分子内に少なくともひとつのカルボジイミド基を有する化合物が挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は、脂肪族、脂環族、芳香族のいずれかでもよい。例えば、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(p-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(m-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)等が挙げられる。カルボジイミド化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

【0033】加水分解防止剤の添加量が、上記範囲を上回ると、部品成形体の加工性や物性が低下する等の不具合が生ずる。オレフィン系樹脂の過剰添加は、耐衝撃性の低下や外観不良を惹起し、一方、疎水性ワックス、疎水性可塑剤、カルボジイミド化合物の過剰添加は、粘度の低下に伴う成形加工性低下、機械強度の低下、成形体表面へのブリード、べたつきを引き起こす。

【0034】また、軟質部品や弾性体部品を得る場合には、軟質成分の共重合の手法に加え、乳酸系樹脂組成物への可塑剤の添加が有効である。可塑剤としては、限定されないが、上記疎水性可塑剤の例示の中から好適に使用できる。添加量が上記範囲を超えると、経時的に可塑剤がブリードしたり、機械物性が著しく低下したりする。

【0035】自動車部品又は家電部品としてより高い耐熱性を得るために、ステレオコンプレックスを形成させることもできる。これは、実質的にポリL乳酸と、実質的にポリD乳酸を混合することで達成できる。実質的には、乳酸系樹脂のDL構成が、L体:D体=100:0～90:10、好ましくは、100:0～94:6、もしくは、L体:D体=0:100～10:90、好ましくは、L体:D体=0:100～6:94であることを指す。通常、上記乳酸系樹脂の融点は、140～170℃であるが、ステレオコンプレックスとすることで、200～230℃に上昇し、部品として高い耐熱性が付与され易い。

【0036】自動車部品、および家電部品においては、帯電防止剤の添加が望ましい。帯電防止剤としては、溶

融成形中の加水分解防止の観点から下記の(1)～

(3)の化合物から選ばれることが好ましい。添加量としては、0.1～10重量%、好ましくは、0.3～4.0重量%である。

(1) エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビット等の多価アルコールおよび/またはその脂肪酸エステル

(2) ポリエチレングリコールおよび/またはその脂肪酸エステル

(3) 高級アルコール、多価アルコール、アルキルフェノール等のポリエチレングリコール付加物、またはポリプロピレングリコール付加物

【0037】また、本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤等の添加剤を処方することができる。

【0038】本発明の自動車部品および家電部品は、原料樹脂のポリマー構造、配合組成、成形加工上の工夫により、リジッド体、弾性体、繊維構造体、または、発泡体として、成形され、利用される。

【0039】自動車部品のリジッド体としては、フロントバンパー、フェーシャ、フェンダー、サイドガーニッシュ、ピラーガーニッシュ、リアスポイラー、ボンネット、ラジエタグリル、ドアハンドル、ヘッドランプレンズ、インパネ、トリム、エアクリナーケース、吸気ダクト、サージタンク、燃料タンク、インテークマニホールド、ディストリビューター部品、燃料噴射部品、電装コネクタ、エンジンロッカーカバー、エンジンオーナメントカバー、タイミングベルトカバー、ベルトテンショナーブリー、チェーンガイド、カムスプロケット、ジェネレーターボビン等が挙げられる。弾性体としては、エンジン防振ゴム、各種チューブ、各種パッキン、タイヤ、タイミングベルト等が挙げられ、繊維構造体としては、シート、ピロー、マット、内板、ドアパネル、ドアボード、天井材、エアバッグ、シートベルト、内装材等が挙げられ、発泡体としては、シートクッション、断熱シート、内装材等が挙げられる。

【0040】家電部品のリジッド体としては、筐体、キャビネット、ローラー、ファン、軸受け、プリント基板、コネクタ、バルブ、ケース、シールド板、ボタン、スイッチハンドル等が、弾性体としては、防振ゴム、チューブ、パッキン、ドアサッシ、タイミングベルト等が挙げられ、繊維構造体としては、フィルター、カバー等が挙げられ、発泡体としては、断熱材、空間充填材等が挙げられる。

【0041】次に、成形法について説明する。本発明においては、部品の成形法、および成形装置は、既知の方法、装置を採用することができるが、部品形状に合わせ、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、SMC法が好適に用いられる。また、繊維構造体として

は、織物、編み物、不織布、FRP、SMC等の形態に加工される。

【0042】射出成形、押出成形、ブロー成形等の熔融成形を行う場合には、組成物の各成分をドライブレンドして、成形機に直接供しても構わないが、2軸押出機等を用い、事前にコンパウンド化を行い、組成物をペレット化しておくことが望ましい。事前にコンパウンドを行う方が、各成分の機能発現、トータルの作業性の観点から有利である。

【0043】本発明において重要なことは、樹脂組成、樹脂温度、金型温度、冷却条件等を調整(特に金型温度)したり、再加熱熱処理を行うなどして、乳酸系樹脂組成物に含まれる乳酸系樹脂成分の相対結晶化度を30～100%の範囲に制御することである。かかる範囲を下回ると、成形部品の耐熱性や湿熱耐久性が得られにくい。特に、耐熱性の面からは、部品が、60℃を越える雰囲気中で変形し、自動車部品や家電部品として、使用が制限され、用途が限定される。結晶化を促進することで、60～130℃の雰囲気中に曝されても変形しなくなる。相対結晶化度は、乳酸系樹脂のDL比や、組成物の種類、核剤の添加などにより、変化するが、一般に冷却速度が遅いほど増大する。

【0044】金型を用いる成形法の場合には、相対結晶化度と成形性のバランスをとるために、金型温度が60～130℃、好ましくは、80～120℃であることが好ましい。かかる温度以下では、結晶化速度が遅く、所望の相対結晶化度を得るのに時間がかかり過ぎ、かかる温度以上では、結晶化速度は速いが、成形体の金型へ粘着が起りやすく、成形サイクルが上がらなったり、金型からの取り出し時に成形体に変形したり、さらに高温では、逆に結晶化速度が低下することがある。金型への接触時間は、1～1000秒、好ましくは10～100秒の範囲で調整される。

【0045】また、用途によっては、これらの自動車部品、および家電部品が、天然繊維と複合されてなることが好ましい。天然繊維とは、麻、黄麻、ケナフ、バガス、ジュート、とうもろこし繊維、竹繊維、羊毛などを指し、広義に天然物由来の、レーヨン、ビスコース、アセテート等も包含する。天然繊維と複合することにより、部品の剛性や、耐衝撃性が向上する。また、近年、自動車や家電業界では、比重やリサイクル性の観点から、ガラス繊維が忌避される傾向にあり、天然繊維の使用は、このような不都合がない。また、乳酸系樹脂は、デンプンを原料として製造されるので、オール植物由来となりコンセプトの合一化を図ることができる。混合割合としては、用途にもよるが、乳酸系樹脂組成物：天然繊維＝99：1～60：40(重量%)が好ましい。かかる範囲を下回ると、剛性や耐衝撃性改良効果が得られず、上回ると、成形加工性や機械物性が低下してくる。複合の方法としては、短繊維の樹脂組成物への練り込

み、繊維引き抜き成形による長繊維強化ペレット (LFP) を得る方法に加え、プレス成形による織布・不織布への乳酸系樹脂組成物の含浸法や、乳酸系樹脂組成物と天然素材の混織不織布のプレス成形等が挙げられる。

【0046】発泡成形に関しては、公知のいかなる方法を採用することもできる。すなわち、成形の形態としては、型発泡、押出發泡いずれでもよく、発泡の手段としては、化学発泡、ガス発泡、延伸ボイド発泡等が挙げられる。乳酸系樹脂の融点の関係から、化学発泡剤としては、アゾジカルボンアミド (ADCA) や炭酸水素ナトリウム等が好適であり、ガス発泡のガスとしては、二酸化炭素が均一なセルを得やすい。押出發泡においては、発泡に好適な高い溶融張力を得るために、ジクミルパーオキシド、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシ吉草酸-*n*-ブチルエステル、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 3-ビス- (*t*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3等の有機過酸化物を、0. 05~2. 0重量%添加すると良い。

【0047】以上のように成形加工された乳酸系樹脂組成物からなる自動車部品、および家電部品は、使用した後、シュレッターダストを経て、廃棄物リサイクルを容易に行うことができる。すなわち、基本的な手順としては、金属やガラスが混入している可能性があるシュレッターダストを、容器の中に封入し、除湿空気や窒素などの不活性ガスをパージしながら加熱して、乳酸系樹脂を分解し、揮発した蒸気を回収すれば良い。加熱温度としては、150~280℃、好ましくは、170~250℃の範囲が望ましい。かかる温度を下回ると、蒸気の発生度合いが少なく、工業的にコストがかかり、逆に上回ると、熱による副反応の割合が大きくなり、有効な蒸気を回収しがたい。また、加熱容器および回収経路を100torr以下、好ましくは20torrの減圧にすると、蒸気が回収しやすい。蒸気の主成分は、ポリ乳酸のモノマーであるラクチドであり、少量の乳酸や乳酸二量体を含む。Lラクチド、およびDラクチドの融点は95℃であるため、回収系を95℃以下、好ましくは、60℃以下、さらに好ましくは30℃以下に冷却することにより、固体ラクチドの回収効率が高まる。

【0048】加熱時にシュレッターダストに、乳酸スズ、酒石酸スズ、ジカプリル酸スズ、ジラウリル酸スズ、ジパルミチン酸スズ、ジステアリン酸スズ、ジオレイン酸スズ、 $\alpha$ -ナフト酸スズ、 $\beta$ -ナフトエ酸スズ、オクチル酸スズ等のスズ化合物、テトラプロピルタネート等のチタン系化合物、ジルコニウムイソプロポキシド等のジルコニウム系化合物等を、0. 1~3重量%添加すると、乳酸系樹脂の分解速度が早まるが、必ずしも必要ではない。シュレッターダスト中に、多かれ少なかれ金属等の触媒成分が含まれ、同様の加速効果を発現していると考えられる。

【0049】また、シュレッターダスト中の乳酸系樹脂組成物からなる構成成分が0. 1~1. 0%の水分を含有していると分解速度の加速効果を得られる。0. 1%以下では、水分が存在しない時と分解速度に差がなく、1. 0%を上回ると、分解は早い、有効成分であるラクチドの収率が低下し、好ましくない。水分の存在により、乳酸系樹脂の主鎖が切断され、ラクチド生成の活性点である分子末端が増加するためと考えられる。

【0050】こうして、回収されたラクチドは、米国特許4, 057, 537号明細書に開示されるような公知の方法により再度重合して、容易に乳酸系樹脂として用いることができる。

【0051】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例中に示す測定値は次に示すような条件で測定を行ない、算出した。

#### (1) 相対結晶化度

成形体を5mmφの10mg程度の鱗片状に削り出し、パーキンエルマー製DSC-7を用い、JIS-K7121に基づいて昇温測定を行い、下記の式により算出した。

$$\text{相対結晶化度 (重量\%)} = \{ (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m \} \times 100$$

ここで、 $\Delta H_m$  : 乳酸系樹脂成分の融解熱量

$\Delta H_c$  : 乳酸系樹脂成分の結晶化熱量

#### (2) 耐衝撃性 (アイゾット衝撃試験)

試料を幅10mm×長さ80mm×厚み4mmに直接成形するか、成形体から切り出し、JISO180に基づき、安田精機製作所製の万能衝撃試験機 (型番258) を用い、ノッチ付 (ノッチタイプA)、エッジワイズでアイゾット衝撃試験を行った。なお、単位は、KJ/m<sup>2</sup>である。

#### (4) 耐熱性

成形体を100℃の熱風オープン中に30分静置した。目視で判定を行い、変形が認められなかったものを○、わずかに変形が認められたものを△、明らかに変形したものを×として示した。また、一部の検討では、130℃の試験を行った。

#### (5) 乳酸系樹脂の重量平均分子量

東ソー (株) 製のゲルパーミエーションクロマトグラフ

イーHLC-8120GPCに、(株)島津製作所製のクロマトカラムShim-PackシリーズのGPC-800CPを装着し、溶媒クロロホルム、溶液濃度0.2wt/vol重量%、溶液注入量200 $\mu$ l、溶媒流速1.0ml/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、乳酸系樹脂の重量平均分子量を算出した。用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、670000、110000、35000、10000、4000、600である。

#### (6) 湿熱耐久性 (分子量保持率)

成形体を、85℃×85重量%に調整したタバイエスペック製の恒温恒湿機LH-112中に、30時間静置した。試験前後の乳酸系樹脂の分子量保持率(重量%)を算出し、以下の判定を行った。

- 分子量保持率が75～100重量%
- △ 分子量保持率が50～74重量%
- × 分子量保持率が0～49重量%

#### (7) 水分率

シュレッターダスト中から、目視で乳酸系樹脂組成物からなる構成成分を選別し、カールフィッシャー法により求めた。

#### (8) ボードの曲げ弾性率、および曲げ最大荷重

50×150mmの試験片を100mmの間隔をあけて2点で支え、支点間の中央の点において、試験片の上面から50mm/分の速度で荷重を加えた。このときの変位と荷重の関係から、曲げ弾性率、および曲げ最大荷重を算出した。

#### (9) リサイクル性

最終的にリサイクルできた乳酸系樹脂の重量を、最初に部品成形に要した乳酸系樹脂の重量で除すことにより、リサイクル率を百分率(%)で算出し、以下の基準にしたがい判定を行った。

- リサイクル率が50～100重量%
- △ リサイクル率が20～49重量%
- × リサイクル率が0～19重量%

#### (10) 総合評価

下記の基準にしたがい、総合評価を行った。

- 良好
- △ 用途限定等により使用可能
- × 不良

【0052】(実施例1) L体:D体=99:1であるカーギル・ダウ社製の乳酸系樹脂:NatureWorks 4031D(重量平均分子量20万)と、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が-45℃である昭和高分子社製の脂肪族ポリエステル樹脂(ポリブチレンサクシネートアジベート):ピオノーレ3003と、無機充填材として、日本タルク社製のタルク:マイクロエースLと、加水分解防止剤として、バイエル社製のカルボジイミド:スタバクソールPを、乳酸系樹脂/脂肪族ポリエステル/無機充填材/加水分解防止剤=65/28/15/2(重量%)

でドライブレンドし、三菱重工社製の小型同方向2軸押出機を用い、200℃でコンパウンドし、原料ペレットを得た。コンパウンドした原料を、東芝社製の射出成形機TS170を用い、樹脂温度200℃、金型温度40℃で、35×118×17mmの携帯電話の筐体(2ピース、重量22g)を射出成形した。次に、この筐体を枠に固定して、80℃で、10分間加熱し結晶化処理を行った。この筐体に0.5gの金属枠と共に、1.2gのアクリル樹脂の窓をつけ、筐体表面に2液型ウレタン塗料でメタリックブルーに塗装を行い、実装ユニット、シールド板、ポリドーム、アンテナ収納ケース等の他の部品は、それぞれ既存の材料を用いて、携帯電話を組み立て、電話機能としては支障なく使用できることを確認した。表1に、相対結晶化度、耐熱性、湿熱耐久性の評価結果をまとめた。また、同時にアイソット試験片形状の金型を備えた日精樹脂工業社製の小型射出成形機PS40E5Aに供し、シリンダー温度200℃、金型温度80℃、成形サイクル40秒で射出成形を行い、成形体を得た。耐衝撃性の試験結果を表1に示す。

【0053】次に、この携帯電話100台を使用した後、解体し、実装ユニット、シールド板、ポリドーム、アンテナ収納ケース等は取り外し、残った筐体部分(窓および窓枠付き)を、渡辺製鋼所社製のプラスチック粉碎機ブランキーPC22を用いて粉碎し、金属やアクリル樹脂が混入したシュレッターダストとした。このシュレッターダスト(水分率0.3%)を冷却装置と連結した10Lのステンレス容器中に入れ、230℃に加熱し、少量の窒素をバージする一方で、10torrで冷却装置側から減圧し、3時間そのままの状態にした。

【0054】その結果、冷却壁面に、1.8Kgの針状結晶が析出し、IR測定の結果、Lラクチドであることが分かった。成形時の乳酸系樹脂の使用量から計算すると、回収率は80%以上であった。加熱容器の中には、窓のアクリル樹脂、窓枠の金属、ウレタン塗料や、無機フィラー、未分解の乳酸系樹脂等の残渣が残っていた。

【0055】回収したLラクチドに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた5Lバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、120分重合を行った。得られた溶解物を、真空ベントを3段階備えた三菱重工社製の30mm $\phi$ 同方向2軸押出機に供し、ベント圧4torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化した。得られた乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万、L体含有量は99.5%であった。1.6Kgの乳酸系を得ることができ、乳酸系樹脂のリサイクル率は、72%であった。

【0056】(実施例2) 脂肪族ポリエステル樹脂の代わりに、脂肪族芳香族ポリエステル樹脂であるイーストマンケミカル社製のイースターバイオを用いた以外は実施例1と同様にして、成形体を得た。また、実施例1と

同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。

【0057】(実施例3)加水分解防止剤を添加せず、乳酸系樹脂/脂肪族ポリエステル/無機充填材/加水分解防止剤=65/30/15/0(重量%)と変更した以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。

【0058】(実施例4)無機充填材の一部(15重量%中の3重量%)を、ホーゲン社製の有機化ベントナイトに変更した以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。ただし、有機化ベントナイトは、表面がトリメチルステアシルベンジルアンモニウムで表面処理されたナノコンポジット用無機充填材である。またこの時、耐熱性試験として、実施例1の成形品では変形が発生する130℃の試験も行ったが、変形は見られなかった。

【0059】(実施例5)乳酸系樹脂/脂肪族ポリエステル/無機充填材/加水分解防止剤=83/0/15/2(重量%)と変更する以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。得られた成形体は耐衝撃性が乏しく好ましくないが、用途や使用法を限定すれば、使用することができる。

【0060】(実施例6)射出成形後の結晶化処理を行わない以外は、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。耐熱性が乏しく好ましくないが、用途や使用法を限定すれば、使用することができる。

【0061】(実施例7)乳酸系樹脂の半分を、ビュラック社製のポリD-乳酸:ビュラソープポリマーPDに変更する以外は、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。この時、ポリL-乳酸とポリD-乳酸とブレンドすることで、一部ステレオコンプレックスが形成していることをDSCで確認した。さらに、耐熱性試験として、実施例1の成形品では変形が発生する130℃の試験も行ったが、変形は見られなかった。

【0062】(実施例8)広末産業社製の竹繊維(直径70μm 繊維長500μm)を実施例1の樹脂組成物に対し、10重量部添加し、乳酸系樹脂/脂肪族ポリエステル/無機充填材/加水分解防止剤/竹繊維=65/28/15/2/10という組成のコンパウンドペレットを用いる以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表1に示す。また、耐熱性試験として、実施例1の成形品では変形が発生する130℃の試験も行ったが、変形は見られなかった。

【0063】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
相対結晶 化度(重 量%)	80	83	80	80	81	15	89	90
耐熱性	○	○	○	◎	○	×	◎	◎
湿熱 耐久性	○	○	△	○	○	○	○	○
耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	30	32	32	30	2	31	29	34
リサイク ル性	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	△	◎	△	△	◎	◎

【0064】(実施例9)加熱回収のためのステンレス容器に入れるシュレッダーダストに含まれる乳酸樹脂組成物の水分率を、8%に調整する以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例と同様の方法でリサイクル性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0065】(実施例10)加熱回収のためのステンレス容器を300℃に加熱する以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。また、実施例と同様の方法でリサイクル性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

	実施例 9	実施例 10
リサイク ル性	△	△

【0067】(実施例11)黄麻繊維(平均繊維径20デニール、繊維長30~50mm)と、乳酸系樹脂繊維(カネボウ合繊社製のラクトロン、重量平均分子量15万のポリL乳酸100%、繊維径5デニール、繊維長50mm)とを重量比で、黄麻繊維:乳酸系樹脂繊維=70/30となるように均一に混綿して、目付が150g/m<sup>2</sup>のウェブを作製した。このウェブに対して、ニードルパンチを200本/m<sup>2</sup>の密度で施すことにより、厚さ3mmのニードルパンチ不織布を作製した。この不

織布をロール温度180℃、ロール間クリアランスの熱ロールにて、挟圧することにより、厚さ0.3mmのシートを得た。1m角に切り出した、このシート10枚を積み重ね、100t熱プレス機によって、180℃で15分熱プレスし、15分かけて徐冷して結晶化させ、ボードを得た。できあがったボードの曲げ弾性率は、3.6GPa、曲げ最大荷重は28N/50mmであり、従来のPP繊維とケナフ繊維を用いて作製したボード以上の性能が得られた。

【0068】ボードをバックドアボードとして用い、三菱自動車社製の自家用車ディンゴのバックドアに装着し、2ヶ月間で計2000Km運転したが問題は発生しなかった。このドア部分を、三菱重工社製の粗大ゴミ粉碎機で粉碎し、磁気式分離機と風力分離機とふるとを

用いて、鉄分等を分別して、シュレッダーダストを得た。このシュレッダーダストを、50Lのステンレス容器に入れ、実施例1と同様の方法にて、リサイクルの検討を行った。ただし、水分率は0.4%であった。ラクチド回収、乳酸系樹脂の重合工程を経たリサイクル率は、使用した乳酸系樹脂繊維の重量に対し75%であり、良好であった。

【0069】

【発明の効果】以上、詳しく説明したように、本発明によれば、物性・リサイクル性に優れた自動車部品や家電部品、および、そのシュレッダーダスト等の製品、並びに、経済性に優れたその製品のリサイクル方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード (参考)

C08K 3/34

C08L 67/04

5/29

67:02

//(C08L 67/04

B09B 3/00

303Z

67:02)

ZAB

Fターム (参考) 4D004 AA22 AA26 AA28 BA07 CA22

DA02 DA06

4F301 AA30 CA09 CA22 CA72

4J002 AE033 BB043 CF031 CF032

CF042 CF052 CF082 CF102

CF171 CF181 CF193 DA066

DE146 DE236 DG056 DJ006

DJ016 DJ026 DJ036 DJ046

DJ056 DL006 EA017 EC057

EC067 EF057 EG017 EH037

EH047 EP017 ER007 FA046

FD016 FD028 FD203 FD207

GK00 GN00 GQ00 GT00